

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-305077

(43)Date of publication of application : 21.11.1995

(51)Int.Cl.

C10G 49/04
B01J 29/84
C10G 45/04
C10G 67/02
// C07B 61/00

(21)Application number : 06-099478

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 13.05.1994

(72)Inventor : IWAMOTO RYUICHIRO
NOZAKI TAKAO

(54) METHOD FOR HYDROTREATING CRUDE OIL

(57)Abstract:

PURPOSE: To simultaneously carry out the hydrodenitrogenation and hydrocracking in a collective hydrodesulfurization step for a crude oil or the crude oil from which a naphtha fraction is removed and increase the production of high-quality kerosene and light oil and simplify refining equipment by using a specific catalyst.

CONSTITUTION: This method for hydrotreating a crude oil is to carry out the hydrotreating of a crude oil or the crude oil from which a naphtha fraction is removed in the presence of a catalyst supporting a metal selected from groups VI, VIII, IX and X of the periodic table (preferably a combination of Ni-Mo, Co-Mo, etc.), on an alumina-phosphorus carrier under conditions of preferably 360-420° C reactional temperature, 100-180kg/cm² partial pressure of hydrogen, 500-1000Nm²/kl hydrogen/oil ratio and 0.15-0.5hr⁻¹ liquid hourly space velocity(LHSV). Furthermore, the catalyst is preferably prepared by supporting the metal in an amount of 5-30wt.% expressed in terms of metallic oxides based on the total weight of the catalyst on the alumina-phosphorus carrier containing 1-18wt.% phosphorus oxides and the average pore diameter thereof is preferably 90-200Å.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-305077

(43)公開日 平成7年(1995)11月21日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 10 G 49/04		2115-4H		
B 01 J 29/84		M		
C 10 G 45/04		A 2115-4H		
		2115-4H		
// C 07 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数12 O.L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平6-99478

(22)出願日 平成6年(1994)5月13日

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 岩本 隆一郎

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72)発明者 野崎 隆生

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74)代理人 弁理士 大谷 保

(54)【発明の名称】 原油の水素化処理方法

(57)【要約】

【目的】 原油又はナフサ留分を除いた原油を一括して水素化脱硫処理を行い、品質が良好で安定した灯油・軽油を増産することのできる原油の水素化処理方法を提供すること。

【構成】 原油又はナフサ留分を除いた原油を、アルミニナーリン担体、アルミナーアルカリ土類金属化合物担体、アルミナーチタニア担体又はアルミナージルコニア担体に、周期律表第6、8~10族の金属から選ばれる少なくとも一種を担持した触媒の存在下で水素化処理する水素化処理方法である。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 原油又はナフサ留分を除いた原油を触媒の存在下で水素化処理するにあたり、触媒として、アルミニナーリン担体に、周期律表第6, 8, 9又は10族に属する金属の中から選ばれた少なくとも一種を担持したものを用いることを特徴とする原油又はナフサ留分を除いた原油の水素化処理方法。

【請求項2】 アルミニナーリン担体が、リン酸化物を担体全重量に対して0.5～20重量%含有し、かつリンの原子分散性が理論値の85%以上のものである請求項1記載の原油の水素化処理方法。

【請求項3】 原油又はナフサ留分を除いた原油を触媒の存在下で水素化処理するにあたり、触媒として、アルミニナーアルカリ土類金属化合物担体に、周期律表第6, 8, 9又は10族に属する金属の中から選ばれた少なくとも一種を担持したものを用いることを特徴とする原油又はナフサ留分を除いた原油の水素化処理方法。

【請求項4】 アルカリ土類金属化合物が、マグネシア又はカルシアであることを特徴とする請求項3記載の原油の水素化処理方法。

【請求項5】 アルミニナーアルカリ土類金属化合物担体が、アルカリ土類金属化合物を担体全重量に対して0.5～20重量%含有し、かつアルカリ土類金属の原子分散性が理論値の85%以上のものである請求項3記載の原油の水素化処理方法。

【請求項6】 原油又はナフサ留分を除いた原油を触媒の存在下で水素化処理するにあたり、触媒として、アルミニナーチタニア担体に、周期律表第6, 8, 9又は10族に属する金属の中から選ばれた少なくとも一種を担持したものを用いることを特徴とする原油又はナフサ留分を除いた原油の水素化処理方法。

【請求項7】 アルミニナーチタニア担体が、チタニアを担体全重量に対して0.5～20重量%含有し、かつチタニアの原子分散性が理論値の85%以上のものである請求項6記載の原油の水素化処理方法。

【請求項8】 原油又はナフサ留分を除いた原油を触媒の存在下で水素化処理するにあたり、触媒として、アルミニナージルコニア担体に、周期律表第6, 8, 9又は10族に属する金属の中から選ばれた少なくとも一種を担持したものを用いることを特徴とする原油又はナフサ留分を除いた原油の水素化処理方法。

【請求項9】 アルミニナージルコニア担体が、ジルコニアを担体全重量に対して0.5～20重量%含有し、かつジルコニアの原子分散性が理論値の85%以上のものである請求項8記載の原油の水素化処理方法。

【請求項10】 触媒として、さらに脱メタル触媒を組み合わせたものを用いることを特徴とする請求項1, 3, 6及び8のいずれかに記載の原油の水素化処理方法。

【請求項11】 脱メタル触媒が、無機酸化物、酸性担体又は天然鉱物に、周期律表第6, 8, 9又は10族に属

2

する金属の中から選ばれた少なくとも一種を担持してなる平均細孔径100Å以上のものである請求項10記載の原油の水素化処理方法。

【請求項12】 原油又はナフサ留分を除いた原油を触媒の存在下で水素化処理した後、蒸留により沸点の異なる炭化水素油を得ることを特徴とする請求項1, 3, 6及び8のいずれかに記載の原油の水素化処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、原油の水素化処理方法に関する。さらに詳しくは、原油又はナフサ留分を除いた原油の一括水素化脱硫工程において、水素化脱窒素及び水素化分解を併せて行い、高品質の灯油・軽油を増産しうるとともに、精油設備の簡素化を図ることのできる原油の水素化処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、原油の精製処理方法としては、一般に、原油を常圧蒸留して各留分を分離したのち、分離した各留分をそれぞれ脱硫する方法がとられている。しかしながら、この方法は、精油設備の基数が多く、かつ工程が煩雑である上、製品の冷却、加熱を繰り返すためにエネルギー効率が悪いなどの問題があり、必ずしも満足しうるものではなく、新しい形式の原油処理方法が求められている。これを解決するために、ナフサ留分を除いた原油の一括処理が試みられている。例えば、(1) 原油中のナフサ留分を蒸留分離したのち、ナフサ留分を除いた残油を一括水素化脱硫処理する方法(特開平3-294390号公報)、(2) 原油中のナフサ留分を蒸留分離したのち、ナフサ留分を除いた残油を一括水素化脱硫処理し、次いで、高圧分離槽で軽質留分と重質留分とに分離し、得られた軽質留分を水素化精製する方法(特開平4-224890号公報)などが提案されている。しかしながら、上記(1)の方法においては、通常の脱硫触媒を用いているため、品質が安定した灯油・軽油留分が得られない上、白油増産効果も満足できるものではない。また、(2)の方法においては、脱硫処理後、更に水素化精製するために設備が複雑となり、設備費や運転費が増加するのを免れないなどの問題がある。このように、従来のナフサ留分を除いた原油の一括処理方法では、品質の安定した灯油・軽油留分を得ることが困難であったり、また設備費や運転費が高くつく等の点から、未だ実用化に至っていないのが実状である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、かかる事情下で、原油又はナフサ留分を除いた原油の一括水素化脱硫工程において、灯油留分、軽油留分の水素化精製処理を併せて行い、品質が良好でかつ安定した灯油・軽油を増産しうるとともに、精油設備の簡素化を図ることのできる、経済的に有利な原油の水素化処理方法を提供することを目的とする。

(3)

3

【0004】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、前記目的を達成するために銳意研究を重ねた結果、原油又はナフサ留分を除いた原油を水素化処理する際に、触媒として、アルミナーリン担体、アルミナーアルカリ土類金属化合物担体、アルミナーチタニア担体又はアルミナージルコニア担体に特定の金属を担持したもの、あるいはこれらを組み合わせたものを用いることにより、その目的を達成しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0005】すなわち、本発明は、(1) 原油又はナフサ留分を除いた原油を触媒の存在下で水素化処理するにあたり、触媒として、アルミナーリン担体に、周期律表第6, 8, 9又は10族に属する金属の中から選ばれた少なくとも一種を担持したものを用いることを特徴とする原油又はナフサ留分を除いた原油の水素化処理方法、(2) アルミナーリン担体が、リン酸化物を担体全重量に対して0.5～20重量%含有し、かつリンの原子分散性が理論値の85%以上のものである上記(1)記載の原油の水素化処理方法、(3) 原油又はナフサ留分を除いた原油を触媒の存在下で水素化処理するにあたり、触媒として、アルミナーアルカリ土類金属化合物担体に、周期律表第6, 8, 9又は10族に属する金属の中から選ばれた少なくとも一種を担持したものを用いることを特徴とする原油又はナフサ留分を除いた原油の水素化処理方法、(4) アルカリ土類金属化合物が、マグネシア又はカルシアであることを特徴とする上記(3)記載の原油の水素化処理方法、(5) アルミナーアルカリ土類金属化合物担体が、アルカリ土類金属化合物を担体全重量に対して0.5～20重量%含有し、かつアルカリ土類金属の原子分散性が理論値の85%以上のものである上記(3)記載の原油の水素化処理方法、(6) 原油又はナフサ留分を除いた原油を触媒の存在下で水素化処理するにあたり、触媒として、アルミナーチタニア担体に、周期律表第6, 8, 9又は10族に属する金属の中から選ばれた少なくとも一種を担持したものを用いることを特徴とする原油又はナフサ留分を除いた原油の水素化処理方法、(7) アルミナーチタニア担体が、チタニアを担体全重量に対して0.5～20重量%含有し、かつチタニアの原子分散性が理論値の85%以上のものである上記(6)記載の原油の水素化処理方法、(8) 原油又はナフサ留分を除いた原油を触媒の存在下で水素化処理するにあたり、触媒として、アルミナージルコニア担体に、周期律表第6, 8, 9又は10族に属する金属の中から選ばれた少なくとも一種を担持したものを用いることを特徴とする原油又はナフサ留分を除いた原油の水素化処理方法、(9) アルミナージルコニア担体が、ジルコニアを担体全重量に対して0.5～20重量%含有し、かつジルコニアの原子分散性が理論値の85%以上のものである上記(8)記載の原油の水素化処理方法、(1)

(3)

4

0) 触媒として、さらに脱メタル触媒を組み合わせたものを用いることを特徴とする上記(1), (3), (6)及び(8)のいずれかに記載の原油の水素化処理方法、(11) 脱メタル触媒が、無機酸化物、酸性担体又は天然鉱物に、周期律表第6, 8, 9又は10族に属する金属の中から選ばれた少なくとも一種を担持してなる平均細孔径100Å以上のものである上記(10)記載の原油の水素化処理方法、及び(12) 原油又はナフサ留分を除いた原油を触媒の存在下で水素化処理した後、蒸留により沸点の異なる炭化水素油を得ることを特徴とする上記(1), (3), (6)及び(8)のいずれかに記載の原油の水素化処理方法、を提供するものである。

【0006】以下に、本発明を更に詳細に説明する。本発明の水素化処理工程を含む、各石油製品を分離する工程を示す概略工程図を図1に示す。図1において、

(イ) は原油をまず予備蒸留塔に供給してナフサ留分を除去したのち、その残油を水素化脱硫し、次いで、常圧蒸留塔に導き、ナフサ留分、灯油留分、軽油留分及び残油に分離する工程を示す。一方、(ロ) は、原油を直接水素化脱硫した後、常圧蒸留塔に導き、ナフサ留分、灯油留分、軽油留分及び常圧蒸留残油に分離する工程を示す。本発明においては、図1(イ)で示すように、予備蒸留塔でナフサ留分を除いた原油を一括水素化処理してもよく、また、ナフサ留分の硫黄含有量を1ppm未満程度にする必要がない場合、例えばナフサ留分をエチレン製造装置の原料として使用する場合には、図1(ロ)で示すように、予備蒸留塔にてナフサ留分を除くことなく、原油を直接一括して水素化処理してもよい。予備蒸留塔に供給する原油や水素化処理工程に供給する原油としては、通常入手可能な原油又はナフサ留分を除去した原油を用いることができ、このような原油としては予備蒸留塔内の汚れや閉塞の防止、水素化処理触媒の劣化防止などのために、予め脱塩処理を行うことが好ましい。脱塩処理方法としては、当業者にて一般的に行われている方法を用いることができる。その方法としては、例えば、化学的脱塩法、ペトロ電気脱塩法、ハウ・ベーカー電気脱塩法などが挙げられる。

【0007】図1(イ)で示すように、予備蒸留塔で原油を処理する場合、原油中のナフサ留分及びそれよりも軽質の留分の除去が行われるが、この場合蒸留条件としては、通常、温度は145～200℃の範囲であり、また圧力は常圧乃至10kg/cm²の範囲、好ましくは1.5kg/cm²前後である。この予備蒸留塔にて塔頂より除去するナフサ留分は、沸点が10℃以上で、上限が125～174℃の範囲にあるものが好ましいが、後段にて水素化脱硫して精留するため、精度よく蒸留する必要はない。なお、沸点10～125℃のナフサ留分としては、通常炭素数が5～8のものがあり、沸点10～174℃のナフサ留分としては、通常炭素数5～10のものがある。ナフサ留分を沸点125℃未満でカットし

(4)

5

た場合、次の工程の水素化処理の際に水素分圧が低下して、水素化処理の効率が低下するおそれがあり、また沸点174°Cを超えてカットすると、後段の水素化処理及び蒸留で得られる灯油留分の煙点が低下する傾向がみられる。

【0008】本発明の方法においては、原油又はナフサ留分を除いた原油を水素化処理する際に、触媒として、

(a) アルミナーリン担体に、周期律表第6, 8, 9及び10族に属する金属の中から選ばれた少なくとも一種を担持したもの、(b) アルミナーアルカリ土類金属化合物担体に、周期律表第6, 8, 9又は10族に属する金属の中から選ばれた少なくとも一種を担持したもの、

(c) アルミナーチタニア担体に、周期律表第6, 8, 9又は10族に属する金属の中から選ばれた少なくとも一種を担持したもの、(d) アルミナージルコニア担体に、周期律表第6, 8, 9又は10族に属する金属の中から選ばれた少なくとも一種を担持したもの、又は

(e) 上記(a)～(d)の触媒の少なくとも二種を組み合わせたものが用いられる。

【0009】前記水素化処理触媒は、アルミナーリン担体、アルミナーアルカリ土類金属化合物担体、アルミナーチタニア担体又はアルミナージルコニア担体(以下、本発明の担体と記すことがある)に、周期律表第6, 8, 9及び10族に属する金属の中から選ばれた少なくとも一種を担持したものであって、周期律表第6族に属する金属としては、タンクステン、モリブデンが好ましく、また周期律表第8～10族に属する金属としては、ニッケル、コバルトが好ましい。なお、第6族の金属及び第8～10族の金属はそれぞれ一種用いてもよく、また複数種の金属を組み合わせて用いてもよいが、特に水素化活性が高く、かつ劣化が少ない点から、Ni-Mo, Co-Mo, Ni-W, Ni-Co-Mo等の組合せが好適である。

【0010】また、前記金属の担持量については、特に制限はなく、各種条件に応じて適宜選定すればよいが、通常は触媒全重量に基づき、金属酸化物として1～35重量%の範囲である。この担持量が1重量%未満では、水素化処理触媒としての効果が充分に発揮されず、また35重量%を超えると、その担持量の割には水素化活性の向上が顕著でなく、かつ経済的に不利である。特に、水素化活性及び経済性の点から5～30重量%の範囲が好ましい。前記本発明の担体の各々は、担体の全重量に基づき、それぞれリン酸化物、アルカリ土類金属化合物、チタニア、ジルコニアを0.5～20重量%の割合で

(4)

6

含有するものが好適である。上記含有量が0.5重量%未満では、水素化活性を向上させる効果が小さく、また20重量%を超えると、その量の割には水素化活性の向上効果があまりみられず、経済的でない上、脱硫活性が低下する場合があり、好ましくない。特に水素化活性の向上効果の点から1～18重量%の範囲が好ましい。

【0011】担体の上記各金属の分散性は、X線光電子分光法(以下、XPSと称する。)により測定され、モノレイヤー分散の理論式により導出される。XPSとは、固体表面から10～30Å程度の深さまでの領域に存在する原子の定量・定性分析手法である。例えば、アルミナーリン担体の場合、この手法によりアルミナ上に分散担持されたリン原子を定量すると(A1ピーク強度に対するPピーク強度で表現する)、この方法が表面敏感であるが故に、リン原子の分散状態を大きく反映する。したがって、リン含有量が一定の場合においても、アルミナ上に高分散しているか、あるいはリンがバルクの状態で存在するかによりXPS強度比が変化する。リン原子が高分散状態であればXPSのP/A1強度比は

20 大きくなり、逆に分散性が低くバルクのリン酸化物が存在するようになるとXPSのP/A1強度比は小さくなる。リン分散性を評価することは、アルミナ上のA1-O-P結合の形成量を見積ることであり、さらには、そこに発現する酸量を決定することである。固体酸性は、水素化分解特性及び脱窒素活性に直接関連する重要な因子であり、リン分散性と上記特性とは密接に相関する。以上の理由から、XPSという表面分析の手法を用いることにより、アルミナーリン担体におけるリンの分散状態を規定し、添加したリンが最も効率的に機能する分散範囲を決定することが可能となる。本発明において用いられる、アルミナ上に担持されたアルカリ土類金属化合物、チタニア、ジルコニアについても、XPSによりアルミナーリン担体の場合と同様のことがいえる。

【0012】次に、リン、アルカリ土類金属化合物、チタニア及びジルコニアの各々の分散性評価の具体的な方法について、上記と同様にリンの場合を例にとって説明する。担体(A₁₂O₃)表面にリンを担持させたもののXPS測定を行った場合、XPS強度比は、Moulijnらにより導出された理論式(I)〔「ジャーナル・オブ・フィジカル・ケミストリー(J. Phys. Chem.)」第83巻、第1612～1619ページ(1979年)〕から、次のように求めることができる。

【0013】

【数1】

(5)

7

$$\left(\frac{I_p}{I_{Al}} \right)_{theoret.} =$$

$$\left(\frac{P}{Al} \right)_{atom} \times \frac{\sigma_{(P)} \beta_1 \{ 1 + \exp(-\beta_2) \}}{2 \sigma_{(Al)} \{ 1 - \exp(-\beta_2) \}} \times \frac{D(\varepsilon_p)}{D(\varepsilon_{Al})} \quad \dots (1)$$

【0014】〔式中、 $(I_p / I_{Al})_{theoret}$ は理論的に求められるPとAlのXPSピーク強度比であり、 $(P / Al)_{atom}$ はPとAlの原子比であり、 $\sigma_{(Al)}$ はAl 1s電子のイオン化断面積であり、 $\sigma_{(P)}$ はP 2p電子のイオン化断面積であり、 β_1 及び β_2 は式

$$\beta_1 = 2 / (\lambda_{(Al)} \rho S_0)$$

$$\beta_2 = 2 / (\lambda_{(P)} \rho S_0)$$

から求められ、 $\lambda_{(Al)}$ はAl 1s電子の脱出深さであり、 $\lambda_{(P)}$ はP 1s電子の脱出深さであり、 ρ はアルミナの密度であり、 S_0 はアルミナの比表面積であり、 $D(\varepsilon_{Al})$ および $D(\varepsilon_p)$ は、それぞれAl 1s又はP 1sの検出器効率 ($D \propto 1 / \varepsilon$) である。〕

上記(1)式に対して、Pennの式〔「ジャーナル・オブ・エレクトロン・スペクトロスコピー・アンド・リレイテッド・フェノメナ (J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena)」第9巻、第29~40ページ(1*

$$\left(\frac{I_p}{I_{Al}} \right)_{theoret.} =$$

$$\left(\frac{P_{2O_5}}{Al_2O_3 \text{ wt}} \right) \times \frac{6.292 \times 10^8 \{ 1 + \exp(-9.804 \times 10^8 / \rho S_0) \}}{\rho S_0 \{ 1 - \exp(-9.804 \times 10^8 / \rho S_0) \}} \quad \dots (2)$$

【0016】 $(I_p / I_{Al})_{theoret}$ は、理論的に求められるPとAlのXPSピーク強度比を意味する。ここで、(2)式における S_0 はアルミナの比表面積である。本発明の担体は、上記のようにして測定したリン、アルカリ土類金属、チタン又はジルコニウム又はその各化合物の各々の原子分散性が分散性理論値の85%以上であるのが望ましい。上記原子分散性が理論値の85%未満であると、酸点の発現が不充分となり高い水素化分解活性及び脱窒素活性が期待できないという不都合が生ずるおそれがある。上記本発明の担体は、例えば水分含有量が65重量%以上のアルミナ又はアルミナ前駆体に、リン、アルカリ土類金属、チタン又はジルコニウム又はその各化合物を所定の割合で加え、60~100°C程度の温度で好ましくは1時間以上、さらに好ましくは1.5時間以上加熱混練したのち、公知の方法により成形、乾燥及び焼成を行うことによって、製造することができる。加熱混練が1時間未満では、混練が不充分となってリン原子等の分散状態が不充分となるおそれがあり、また混練温度が上

* 976年) を用いて導出した $\lambda_{(Al_2S)} = 18.2 \text{ \AA}$ 、
10 $\lambda_{(P2p)} = 20.4 \text{ \AA}$ 及び $\sigma_{(Al_2S)} = 0.753$ 、 $\sigma_{(P2P 1/2)} = 0.403$ (Scofieldの文献値〔「ジャーナル・オブ・エレクトロン・スペクトロスコピー・アンド・リレイテッド・フェノメナ (J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena)」第8巻、第129~137ページ(1976年)〕: Al K α 線を励起起源とした値) を代入する。また、リンとアルミナの重量比を $(P_2O_5 / Al_2O_3)_{wt}$ で示すと、 $(P / Al)_{atom} = 0.7183$ ($P_2O_5 / Al_2O_3)_{wt}$ なので、これを代入する。そうすると、(2)式が導かれる。ここで、前記のとおりAl及びPのXPSピークとして、Al 1s及びP 1sを採用している。

【0015】

【数2】

記範囲を逸脱すると、リン等が高分散しない場合があり、好ましくない。なお、上記リン、アルカリ土類金属、チタン又はジルコニウム又はその各化合物の添加は、必要に応じ、水に加熱溶解させて溶液状態で行ってもよい。

【0017】ここで、アルミナ前駆体としては、焼成によりアルミナを生成するものであれば、特に制限はなく、例えば、水酸化アルミニウム、擬ペーマイト、ペーマイト、バイヤライト、ジブサイトなどのアルミナ水和物などを挙げることができる。上記のアルミナ又はアルミナ前駆体は水分含有量65重量%以上として使用するのが望ましく、水分含有量が65重量%未満である場合、添加した前記リン等の各化合物の分散が充分でないおそれがある。

【0018】また、本発明の担体のうちアルミナーリン担体を構成するリンは主にリン酸化物の形で存在しており、該担体の製造に用いられるリン成分としては、リン単体とリン化合物がある。リン単体としては、具体的に

(6)

9

は黄リン、赤リン等が挙げられる。また、リン化合物としては、例えばオルトリン酸、次リン酸、亜リン酸、次亜リン酸等の低酸化数の無機リン酸またはこれらのアルカリ金属塩あるいはアンモニウム塩、ピロリン酸、トリポリリン酸、テトラポリリン酸等のポリリン酸またはこれらのアルカリ金属塩あるいはアンモニウム塩、トリメタリン酸、テトラメタリン酸、ヘキサメタリン酸等のメタリン酸またはこれらのアルカリ金属塩あるいはアンモニウム塩、カルコゲン化リン、有機リン酸、有機リン酸塩、等が挙げられる。これらの中で、特に低酸化数の無機リン酸、縮合リン酸のアルカリ金属塩あるいはアンモニウム塩が活性、耐久性などの点から好ましい。

【0019】本発明の担体のうち、アルミナーアルカリ土類金属化合物担体を構成するアルカリ土類金属化合物は主としてアルカリ土類金属酸化物であるが、好ましくはマグネシア、カルシア等である。ここで担体の製造に使用しうるマグネシウム成分としては、マグネシウム単体とマグネシウム化合物がある。該マグネシウム化合物としては、例えば酸化マグネシウム、塩化マグネシウム、酢酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、臭化マグネシウム、クエン酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、硫酸マグネシウム、リン酸マグネシウム等が含まれる。また、カルシウム成分としては、カルシウム単体とカルシウム化合物がある。該カルシウム化合物としては、例えば酸化カルシウム、塩化カルシウム、酢酸カルシウム、硝酸カルシウム、炭酸カルシウム、臭化カルシウム、クエン酸カルシウム、水酸化カルシウム、硫酸カルシウム、リン酸カルシウム、アルギン酸カルシウム、アスコルビン酸カルシウム等を包含することができる。

【0020】更に本発明の担体のうち、アルミナーチタニア担体の製造に用いられるチタニウム成分としてはチタン単体とチタン化合物がある。チタン化合物としては、例えば塩化チタン、磷酸チタンカリウム、酸化チタンアセチルアセトナート、硫酸チタン、フッ化チタンカリウム、チタンテトラブトキシド、チタンテトライソブロポキシド、水酸化チタン等が使用できる。また、アルミナージルコニア担体の製造に用いられるジルコニウム成分としては、ジルコニウム単体とジルコニウム化合物がある。ジルコニウム化合物としては、例えば塩化酸化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニル2水和物、四塩化ジルコニウム、珪酸ジルコニウム、ジルコニウムプロポキシド、ナフテン酸酸化ジルコニウム、2-エチルヘキサン酸酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム等が使用できる。

【0021】本発明の方法において用いられる水素化処理触媒は、上記のようにして得られた本発明の担体に、周期律表第6、8、9及び10族に属する金属の中から選ばれた少なくとも一種を担持させたものであるが、その担持方法については、特に制限はなく、含浸法、共沈

10

法、混練法などの公知の任意の方法を採用することができる。本発明の担体に、所望の金属を所定の割合で担持させたのち、必要に応じて乾燥後、焼成処理を行う。焼成温度及び時間は、担持させた金属の種類などに応じて適宜選ばれる。このようにして得られた水素化処理触媒は、通常平均細孔径が70Å以上、好ましくは90~200Åのものである。この平均細孔径が70Å未満では、触媒寿命が短くなるという不都合が生じる場合がある。

【0022】さらに、本発明の水素化処理方法においては、原料油のメタル含有レベルに応じて、既存の脱メタル触媒を、前記(a)~(d)の各触媒又はこれらの少なくとも二種を組み合わせた混合触媒に、触媒全容量に基づき10~80容量%程度組み合わせて用いてよい。これにより、メタルによる触媒劣化を抑制しうるとともに、製品中の含有量を低減することができる。該脱メタル触媒としては、当業者が通常用いているもの、例えば無機酸化物、酸性担体、天然鉱物などに、周期律表第6、8、9又は10族に属する金属の中から選ばれた少なくとも一種を、触媒全重量に基づき、酸化物として3~30重量%程度担持してなる平均細孔径100Å以上の触媒、具体的にはアルミナにNi-Moを触媒全重量に基づき、酸化物として10重量%担持してなる平均細孔径120Åの触媒などを挙げることができる。このような水素化処理触媒を用いた反応形式については、特に制限はなく、例えば固定床、流動床、移動床などを採用することができる。

【0023】本発明の方法においては、原油又はナフサ留分を除いた原油を、前記水素化処理触媒を用いて一括水素化脱硫処理を行う。ナフサ留分を除いた原油を水素化脱硫処理する場合の反応条件としては、通常反応温度300~450℃、水素分圧30~200kg/cm²、水素/油比300~2,000Nm³/キロリットル、液時空間速度(LHSV)0.1~3hr⁻¹であるが、効率よく水素化脱硫を行いうる点から、反応温度360~420℃、水素分圧100~180kg/cm²、水素/油比500~1,000Nm³/キロリットル、LHSV0.15~0.5hr⁻¹の範囲が好ましい。一方、原油を直接水素化脱硫処理する場合の反応条件は、上記のナフサ留分を除いた原油を水素化脱硫処理する場合の反応条件と基本的に同様であるか、水素分圧が低下するため、水素分圧及び水素/油比を、上記範囲内で大きくすることが好ましい。

【0024】このようにして、原油又はナフサ留分を除いた原油を一括水素化脱硫処理したのち、この処理油は、図1で示すように常圧蒸留塔にて各種製品、例えばナフサ留分、灯油留分、軽油留分、常圧蒸留残油などに分離される。この際、常圧蒸留塔の操作条件としては、石油精製設備において広く行われている原油常圧蒸留方法と同様であり、通常温度は300~380℃程度、圧

(7)

11

力は常圧~1.0 kg/cm² G程度である。この工程を、水素化脱硫工程に引き続き行うことにより、熱回収を図り運転費を大きく低減することができる。また、既設の原油常圧蒸留塔を有効に利用するため、他の場所にある製油所へ水素化脱硫処理油を転送して製品の分離を行うことにより、建設費を低減することができる。

【0025】

*

12

* 【実施例】以下に、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1

原料油として、アラビアンヘビート脱塩原油のナフサ留分(C5~157°C)を除いた下記性状のものを用いた。

原料油A

密度 (15°C)	0.9319 g/cm ³
硫黄分	3.24 重量%
窒素分	1500 重量 ppm
バナジウム	55 重量 ppm
ニッケル	18 重量 ppm
灯油留分 (157°Cより高く239°C以下)	9.8 重量%
軽油留分 (239°Cより高く370°C以下)	25.8 重量%
残油 (370°Cより高いもの)	64.4 重量%

第1表に示す触媒A(脱メタル触媒)及び触媒B(アルミナーリン系触媒)をそれぞれこの順に、20容量%及び80容量%の割合で、1,000ミリリットルの反応管に充填し、水素分圧130kg/cm²、水素/油比800Nm³/キロリットル、反応温度380°C、LHSV0.4hr⁻¹の条件で水素化処理を行った。次に、得られた水素化処理油を蒸留により、ナフサ留分(C5~157°C)、灯油留分(157°Cより高く239°C以下)、軽油留分(239°Cより高く370°C以下)及び残油(370°Cより高いもの)に分留し、それぞれの性状を求めた。その結果を第2表に示す。また、上記で得られた灯油留分及び軽油留分の貯蔵安定性試験を実施した。※

原料油B

密度 (15°C)	0.8639 g/cm ³
硫黄分	1.93 重量%
窒素分	850 重量 ppm
バナジウム	18 重量 ppm
ニッケル	5 重量 ppm
ナフサ留分 (C5~157°C)	14.7 重量%
灯油留分 (157°Cより高く239°C以下)	14.2 重量%
軽油留分 (239°Cより高く370°C以下)	25.6 重量%
残油 (370°Cより高いもの)	45.5 重量%

得られた水素化処理油を、実施例1と同様にして分留し、それぞれの性状を求めた。その結果を第2表に示す。また、灯油留分及び軽油留分について、実施例1と同様にして貯蔵安定性試験を行った。その結果を第3表に示す。第2表及び第3表より、アルミナーリン系触媒を用いることで、アラビアンライト脱塩原油から、品質のよい灯油や軽油が得られ、貯蔵時の色相も安定していることがわかる。

【0027】実施例3

第1表に示す触媒A(脱メタル触媒)及び触媒C(アルミナーマグネシア系触媒)をそれぞれこの順に、20容量%及び80容量%の割合で1,000ミリリットルの反

※具体的には、ベントを有した500ミリリットルのガラス容器に試料を400ミリリットル入れ、43°Cに保たれた暗所にて30日間貯蔵した。貯蔵試験前後の結果を20第3表に示す。第2表及び第3表より、アルミナーリン系触媒を用いることで、アラビアンヘビート脱塩原油のナフサ留分を除いた原油から、品質のよい灯油や軽油が得られ、貯蔵時の色相も安定していることがわかる。

【0026】実施例2

原料油として、アラビアンライト脱塩原油を用い、水素分圧を120kg/cm²、反応温度を395°C、LHSVを0.35hr⁻¹に変えた以外は、実施例1と同様に水素化処理を実施した。原料油の性状を下記に示す。

密度 (15°C)	0.8639 g/cm ³
硫黄分	1.93 重量%
窒素分	850 重量 ppm
バナジウム	18 重量 ppm
ニッケル	5 重量 ppm
ナフサ留分 (C5~157°C)	14.7 重量%
灯油留分 (157°Cより高く239°C以下)	14.2 重量%
軽油留分 (239°Cより高く370°C以下)	25.6 重量%
残油 (370°Cより高いもの)	45.5 重量%

40 応管に充填した以外は、実施例1と同様に水素化処理を実施した。得られた水素化処理油を、実施例1と同様にして分留し、それぞれの性状を求めた。その結果を第2表に示す。また、灯油留分及び軽油留分について、実施例1と同様にして貯蔵安定性試験を行った。その結果を第3表に示す。第2表及び第3表より、アルミナーマグネシア系触媒を用いることで、アラビアンヘビート脱塩原油のナフサ留分を除いた原油から、品質のよい灯油が増産でき、貯蔵時の色相も安定していることがわかる。

【0028】実施例4

50 第1表に示す触媒A(脱メタル触媒)及び触媒D(アルミナカルシア系触媒)をそれぞれこの順に、20容量

(8)

13

%及び80容量%の割合で1,000ミリリットルの反応管に充填した以外は、実施例1と同様に水素化処理を実施した。得られた水素化処理油を、実施例1と同様にして分留し、それぞれの性状を求めた。その結果を第2表に示す。また、灯油留分及び軽油留分について、実施例1と同様にして貯蔵安定性試験を行った。その結果を第3表に示す。第2表及び第3表より、アルミニカルシア系触媒を用いることで、アラビアンヘビートレーン原油のナフサ留分を除いた原油から、品質のよい灯油が増産でき、貯蔵時の色相も安定していることがわかる。

【0029】実施例5

第1表に示す触媒A(脱メタル触媒)及び触媒E(アルミニカルシア系触媒)をそれぞれこの順に、20容量%及び80容量%の割合で1,000ミリリットルの反応管に充填した以外は、実施例1と同様に水素化処理を実施した。得られた水素化処理油を、実施例1と同様にして分留し、それぞれの性状を求めた。その結果を第2表に示す。また、灯油留分及び軽油留分について、実施例1と同様にして貯蔵安定性試験を行った。その結果を第3表に示す。第2表及び第3表より、アルミニカルシア系触媒を用いることで、アラビアンヘビートレーン原油のナフサ留分を除いた原油から、品質のよい灯油が増産でき、貯蔵時の色相も安定していることがわかる。

【0030】実施例6

第1表に示す触媒A(脱メタル触媒)及び触媒F(アルミニカルニア系触媒)をそれぞれこの順に、20容量%及び80容量%の割合で1,000ミリリットルの反応管に充填した以外は、実施例1と同様に水素化処理を実施した。得られた水素化処理油を、実施例1と同様にして分留し、それぞれの性状を求めた。その結果を第2表に示す。また、灯油留分及び軽油留分について、実施例1と同様にして貯蔵安定性試験を行った。その結果を第3表に示す。第2表及び第3表より、アルミニカルニア*

(8)

14

*コニア系触媒を用いることで、アラビアンヘビートレーン原油のナフサ留分を除いた原油から、品質のよい灯油が増産でき、貯蔵時の色相も安定していることがわかる。

【0031】比較例1

第1表に示す触媒A(脱メタル触媒)及び触媒G(脱硫触媒)をそれぞれこの順に、20容量%及び80容量%の割合で1,000ミリリットルの反応管に充填し、実施例1と同一条件で水素化処理を実施した。得られた水素化処理油を、実施例1と同様にして分留し、それぞれの性状を求めた。その結果を第2表に示す。また、灯油留分及び軽油留分について、実施例1と同様にして貯蔵安定性試験を行った。その結果を第3表に示す。第2表及び第3表より、リン等を含有しない脱硫触媒では、リン等を含有する脱硫触媒に比較して、アラビアンヘビートレーン原油のナフサ留分を除いた原油から得られる灯油や軽油は、品質が不充分であり、貯蔵時の色相も安定しないことがわかる。

【0032】比較例2

第1表に示す触媒A(脱メタル触媒)及び触媒G(脱硫触媒)をそれぞれこの順に、20容量%及び80容量%の割合で1,000ミリリットルの反応管に充填し、実施例2と同一条件で水素化処理を実施した。得られた水素化処理油を、実施例1と同様にして分留し、それぞれの性状を求めた。その結果を第2表に示す。また、灯油留分及び軽油留分について、実施例1と同様にして貯蔵安定性試験を行った。その結果を第3表に示す。第2表及び第3表より、リン等を含有しない脱硫触媒では、リン等を含有する脱硫触媒に比較して、アラビアンライトトレーン原油から得られる灯油や軽油は、品質が不充分であり、貯蔵時の色相も安定しないことがわかる。

【0033】

【表1】

第1表

触媒	A	B	C	D	E	F	G
担体	組成(重量%対担体)						
	アルミナ	100	94.5	90.0	90.0	89.8	89.5
	リン酸化物	—	5.5	—	—	—	—
	マグネシア	—	—	10.0	—	—	—
	チタニア	—	—	—	—	10.2	—
	ジルコニア	—	—	—	—	—	10.5
触媒	カルシア	—	—	—	10.0	—	—
	分散性 測定値/理論値(%)	—	90	88	87	89	86
触媒	組成(重量%対触媒)	2.5	3.7	3.8	3.7	3.7	3.8
	酸化ニッケル	8.0	12.0	12.1	12.0	12.1	12.0
	酸化モリブデン	—	—	—	—	—	12.1
触媒	比表面積 (m ² /g)	200	222	218	220	222	232
	細孔容積 (m ³ /g)	0.60	0.64	0.65	0.63	0.60	0.59
	平均細孔径 (Å)	118	104	105	104	95	96

触媒A:脱メタル触媒
触媒B~F:脱硫触媒

【0034】

【表2】

(9)

15

第 2 表-1

16

		原料組成 (wt%)	製品組成 (wt%)	密 度 (g/cm ³)	硫黄分 (wt%)	塗素分 (wtppm)
実施例 1	ナフ留分 灯油留分 軽油留分 残油	0 9.8 25.8 64.4	1.2 12.5 28.9 55.2	0.7538 0.7950 0.8477 0.9300	0.004 0.002 0.01 0.46	1> 11 50 1220
実施例 2	ナフ留分 灯油留分 軽油留分 残油	14.7 14.2 25.6 45.5	15.5 16.9 27.7 44.4	0.7280 0.7955 0.8465 0.9144	0.001 0.001 0.02 0.20	1> 9 88 980
実施例 3	ナフ留分 灯油留分 軽油留分 残油	0 9.8 25.8 64.4	1.0 11.0 30.9 56.1	0.7533 0.7940 0.8478 0.9305	0.003 0.003 0.02 0.42	1> 10 45 1210
実施例 4	ナフ留分 灯油留分 軽油留分 残油	0 9.8 25.8 64.4	1.0 11.0 30.7 56.0	0.7532 0.7940 0.8476 0.9307	0.003 0.003 0.02 0.44	1> 11 46 1205
実施例 5	ナフ留分 灯油留分 軽油留分 残油	0 9.8 25.8 64.4	1.2 12.3 28.7 56.1	0.7538 0.7948 0.8475 0.9310	0.004 0.002 0.02 0.43	1> 11 50 1120
実施例 6	ナフ留分 灯油留分 軽油留分 残油	0 9.8 25.8 64.4	1.2 12.7 28.7 56.5	0.7533 0.7954 0.8474 0.9308	0.003 0.002 0.02 0.44	1> 11 50 1120
比較例 1	ナフ留分 灯油留分 軽油留分 残油	0 9.8 25.8 64.4	1.2 12.1 27.2 57.6	0.7656 0.7969 0.8483 0.9353	0.009 0.002 0.05 0.55	1> 13 130 1700
比較例 2	ナフ留分 灯油留分 軽油留分 残油	14.7 14.2 25.6 45.5	15.2 16.8 26.1 35.4	0.7240 0.7868 0.8456 0.9198	0.005 0.001 0.04 0.30	1> 11 120 1300

密度: 15°C

【0035】

【表3】

(10)

17

第2表-2

18

		燃点 (mm)	セゾ指数	残炭分 (wt%)	硫化物分 (wtppm)	ニオイ分 (wtppm)
実施例1	ナフ留分 灯油留分 軽油留分 残油	— 23.5 —	— 6.0 —	— — 6.0	— — 23	— — 10
実施例2	ナフ留分 灯油留分 軽油留分 残油	— 23.0 —	— 6.1 —	— — 4.3	— — 8	— — 4
実施例3	ナフ留分 灯油留分 軽油留分 残油	— 23.5 —	— 6.0 —	— — 5.4	— — 22	— — 10
実施例4	ナフ留分 灯油留分 軽油留分 残油	— 23.5 —	— 6.1 —	— — 5.2	— — 22	— — 11
実施例5	ナフ留分 灯油留分 軽油留分 残油	— 23.0 —	— 5.9 —	— — 5.8	— — 25	— — 12
実施例6	ナフ留分 灯油留分 軽油留分 残油	— 23.5 —	— 6.0 —	— — 6.0	— — 23	— — 12
比較例1	ナフ留分 灯油留分 軽油留分 残油	— 23.0 —	— 5.9 —	— — 7.6	— — 29	— — 13
比較例2	ナフ留分 灯油留分 軽油留分 残油	— 22.5 —	— 5.9 —	— — 4.4	— — 8	— — 4

【0036】

【表4】

(11)

19

20

第3表

	灯油留分		軽油留分	
	貯蔵前色相	貯蔵後色相	貯蔵前色相	貯蔵後色相
実施例1	セボルト色 +30	セボルト色 +28	ASTM色 0.4	ASTM色 0.6
実施例2	セボルト色 +30	セボルト色 +29	ASTM色 0.4	ASTM色 0.5
実施例3	セボルト色 +30	セボルト色 +29	ASTM色 0.4	ASTM色 0.6
実施例4	セボルト色 +30	セボルト色 +28	ASTM色 0.4	ASTM色 0.5
実施例5	セボルト色 +30	セボルト色 +28	ASTM色 0.4	ASTM色 0.6
実施例6	セボルト色 +30	セボルト色 +29	ASTM色 0.4	ASTM色 0.5
比較例1	セボルト色 +30	セボルト色 +22	ASTM色 0.6	ASTM色 1.0
比較例2	セボルト色 +30	セボルト色 +23	ASTM色 0.6	ASTM色 0.9

【0037】

【発明の効果】本発明によれば、原油又はナフサ留分を除いた原油の一括水素化脱硫工程において、特定の触媒を用い、水素化脱窒素及び水素化分解を併せて行うことにより、品質が良好でかつ安定した灯油・軽油を増産し

うるとともに、精油設備の簡素化を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の水素化処理工程を含む各石油製品を分離する工程を示す概略工程図である。

(12)

【図1】

